Über

Cyclopentadiënchinone.

Kondensationsversuche mit Diphenylmethan. Dihydronaphtalin und Cyclopentadiën.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Walther Albrecht

aus Potsdam.

Berlin

P. Stankiewicz' Buchdruckerei.

1902.

W334

Über

Cyclopentadiënchinone.

Kondensationsversuche mit Diphenylmethan. Dihydronaphtalin und Cyclopentadiën.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Walther Albrecht

aus Potsdam.

ACAD. LUDOVIC. BIBL.

Berlin

P. Stankiewicz' Buchdruckerei.

1902.

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. J. Thiele unter dessen überaus anregender und liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. v. Baeyer für das freundliche Interesse, welches er stets meiner Ausbildung entgegenbrachte, auch an dieser Stelle meinen allerherzlichsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Über Cyclopentadiën-Chinone.

Thiele hat das Cyclopentadiën mit Aldehyden, Ketonen und Säureestern kondensiert, zu intensiv gefärbten Körpern, die unter Wasseraustritt entstehen, den Fulvenderivaten[1]). Mit der Bearbeitung dieser Körper beschäftigt, prüfte ich das Cyclopentadiën auch auf sein Verhalten Chinonen gegenüber, und fand, dass das Benzochinon mit dem Kohlenwasserstoff heftig reagiert. Die beiden Körper vereinigen sich ohne Wasseraustritt. Das bei Anwendung molekularer Mengen quantitativ erhaltene Cyclopentadiënchinon ist ein schön krystallisierender, hellgelber Körper, der luftbeständig und geruchlos ist und sich mit weiterem Cyclopentadiën zu Dicyclopentadiënchinon verbindet, einem Additionsprodukt von 2 Mol. Cyclopentadiën an 1 Mol. Chinon. Dieses ist ein farbloser, in prächtigen langen Nadeln krystallisierender Körper von grosser Beständigkeit. Ebenso verhielten sich das α-Naphtochinon und das Chloranil. Die entsprechenden Cyclopentadiënchinone sind wohlkrystallisierte, beständige Körper. Es liegt also eine allgemeine Chinon-Reaktion vor.

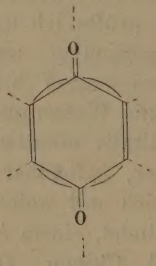
Um den Umfang der Reaktion festzustellen, prüfte ich zahlreiche ungesättigte Ketone und chinoïde Körper auf ihr Verhalten zu Cyclopentadiën. Anthrachinon, Phenanthrenchinon, β-Naphtochinon reagierten nicht, ebensowenig Benzil, Benzylidenaceton, Dibenzalaceton und Phoron. Auch die Farbstoffe Rhodamin, Patentblau, Methylenblau und Indigo wurden nicht entfärbt. Phenylnitroaethylen wurde nicht angegriffen. Dibenzoylstyrol wurde nach tagelangem Kochen mit Cyclopendiën unverändert zurückgewonnen.

[1]) Thiele, Ber. 33, 666.

Die Reaktion beschränkt sich also auf die eigentlichen p-Chinone. Andererseits versuchte ich, Inden an Chinon anzulagern; es erfolgte aber auch bei längerem Kochen keine Reaktion.

Es handelt sich nun darum, die Konstitution der neuen Gruppe von Verbindungen zu ermitteln. Wir wollen zunächst die Energieverteilung im Chinon betrachten.

Das Chinon[1]) ist seiner ungesättigten Natur entsprechend ein ausserordentlich reaktionsfähiger Körper und besonders ausgezeichnet durch die lebhafte Neigung, Wasserstoff und Substanzen mit labilem Wasserstoff zu addieren. Es liegt in ihm ein System von gekreuzten Doppelbindungen vor, und das lässt nicht nur an den endständigen O-Atomen, sondern auch an den vier mittleren C-Atomen freie Partialvalenz erwarten, so dass es der Addition nicht weniger als sechs Angriffspunkte bietet, wie das im folgenden Formelbild zum Ausdruck kommt:

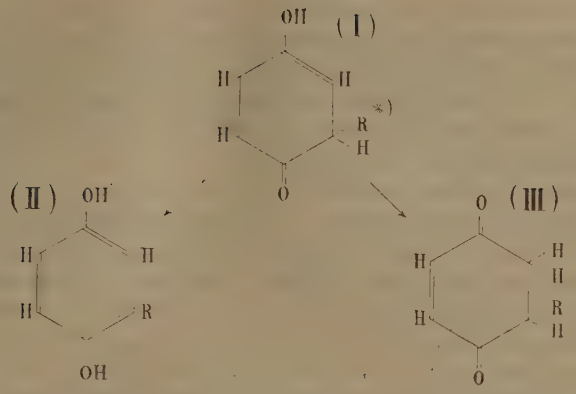


Das Agens dieser Reaktionen ist offenbar das Bestreben des endständigen Sauerstoffes, Wasserstoff zu binden. Bei der Reduktion wird beiderseits Wasserstoff addiert, und es tritt Umlagerung in die Benzolform ein. Bei der Addition eines Körpers mit labilem Wasserstoff wird das mit H verbundene Radikal meistens mehr Affinität zum Kohlenstoff besitzen und an diesen treten, während der Wasserstoff an den Sauerstoff am anderen Ende des entsprechenden Systems von konjugierten Doppelbindungen geht. Diese Art der Reaktion lässt sich auch bei der Addition von Cyclopentadiën erwarten.

Als primäres Anlagerungsprodukt des Kohlenwasserstoffes an Chinon würde also anzunehmen sein:

---

[1]) Thiele, Ann. 306, 132.



I, ein Körper, der sich leicht in zwei Richtungen umlagern könnte. Nach den meisten Analogieen müsste er in ein substituiertes Hydrochinon (II) übergehen. Diese Reaktion findet statt bei der Addition von Acetaldehyd[1]) und Benzaldehyd[2]), von Benzolsulfinsäure[3]) an Chinon, vorübergehend bei der Einwirkung von Salzsäure, von Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure[4]) und Essigsäureanhydrid-Chlorzink[4]) auf Chinone.

Das Verhalten des Cyclopentadiënchinons beweist jedoch, dass es nicht die Konstitution II besitzt. In Alkalien ist es unlöslich; bei der Acetylierung erhält man nicht ein entsprechendes Diacetat, vielmehr, entweder unter Zerstörung des Körpers das Hydrochinondiacetat, oder ein Monacetat des Cyclopentadiënchinons. Bei der Reduktion erhält man durch Einführung von zwei Wasserstoffatomen ein Diketon, das sich weiter zu einem zweiwertigen Alkohol reducieren lässt. Es ist schliesslich nicht einzusehen, weshalb ein Körper von der Konstitution II weiteres Cyclopentadiën addieren sollte.

Es bleiben demnach nur noch die Formeln I und III übrig, die untereinander dieselbe Tautomerie aufweisen wie die beiden Formen des Acetessigesters. Die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure spricht für die Formel I, es entsteht nämlich ein Monacetat, weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 91—92°, die mit Eisenchlorid erwärmt Chinon liefern. Die Formel III dagegen würde dem allgemeinen Verhalten ungesättigter Ketone entsprechen,

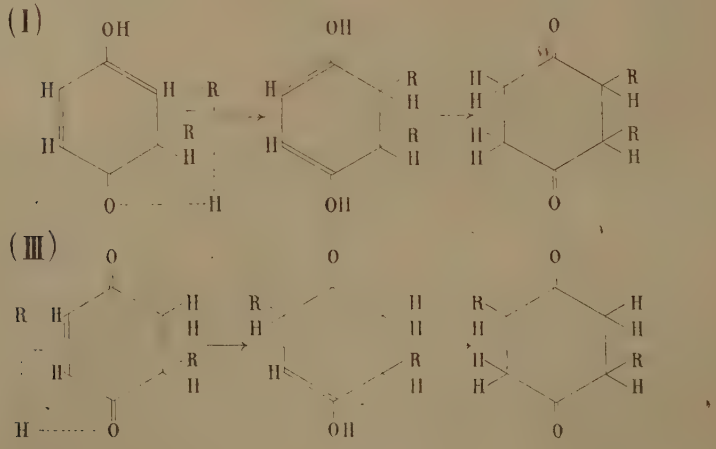
---

[1]) Ber. 24, 1340. — [2]) Ber. 31, 1214. — [3]) Ber. 27, 3259.
[4]) Winter, Dissertation. Ber. 31, 1247.
*) $R = C_5H_5$, Cyclopentadiënyl.

deren Ketogruppen bei gemässigter Reduktion, mit der man die Cyclopentadiënaddition vergleichen könnte, nicht angegriffen werden. Für diese Formel spricht der Umstand, dass das Cyclopentadiënchinon mit 2 Mol. Semicarbazid reagiert[1]). Das Cyclopentadiënchinon würde dann eine analoge Konstitution besitzen, wie das von Nef dargestellte Chinondibromid[2]).

Beide Reaktionen verlaufen aber nicht glatt. Das Acetat wird unter starker Verschmierung in kleiner Ausbeute erhalten. Das Disemicarbazon konnte nicht rein dargestellt werden; es ist ein feines weisses unlösliches Pulver. Auch aus der schwach gelben Farbe des Cyclopentadiënchinons lässt sich auf keine der beiden Formeln schliessen.

Die Addition eines weiteren Mol. Cyclopentadiën, die ja quantitativ verläuft, wäre imstande, ein eindeutiges Reagieren nach einer der beiden Formeln zu beweisen. Sie würde folgendermaassen verlaufen:



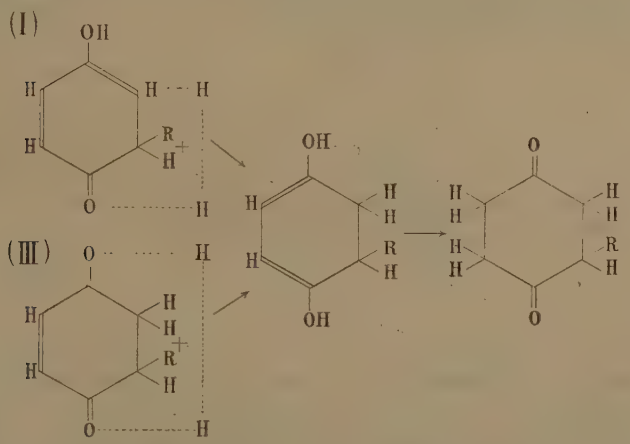
[1]) Es sei an dieser Stelle an das Verhalten des Dihydroresorcins erinnert, das, obwohl als echtes Enol in Alkali löslich und leicht esterificierbar, doch mit 2 Mol. Hydroxylamin reagiert. Und ferner sei erwähnt, dass Diketone, besonders β-Diketone, den gewöhnlichen Ketonreagentien gegenüber häufig ein anormales Verhalten zeigen, indem die zweite Ketogruppe nur schwer oder gar nicht reagiert, und bei Einwirkung von Semicarbazid mit nur einem Molekül des Reagens ein Ringschluss eintritt, an dem beide Ketogruppen beteiligt sind.

Posner, Ber. 33, 2983; 34, 3973.

[2]) Nef, Journ. für prakt. Chemie. 42. 161.

Im ersten Falle ständen die Cyclopentadiënreste in o-Stellung, im zweiten in p- resp. m-Stellung. Bisher ist es aber nicht geglückt, die Stellung zu bestimmen. Aus dem Verhalten des Dicyclopentadiënchinons zu Alkali, Essigsäureanhydrid und den Ketonreagentien geht nur hervor, dass in ihm thatsächlich ein Diketon vorliegt. Das Dioxim krystallisiert in feinen weissen Nadeln. Für Reaktion und Formel I würde die Analogie mit dem Dicyanhydrochinon[1]) sprechen, das ja durch Blausäureaddition an Chinon entsteht, und in dem die o-Stellung der Cyangruppen nachgewiesen ist.

Bei der Reduktion ist es übrigens gleichgiltig, welche von den beiden Formen man annimmt. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure erhält man ein Diketon, das um zwei Wasserstoffatome reicher ist als das Cyclopentadiënchinon. Theoretisch lässt sich folgender Reduktionsverlauf voraussehen:

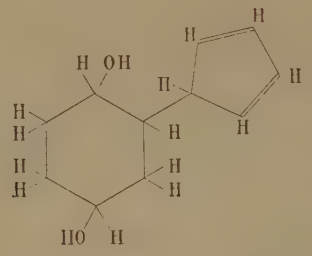


Beide Formeln führen also zu dem gleichen Reduktionsprodukt, und dass das erhaltene Dihydrocyclopentadiënchinon thatsächlich diese Konstitution besitzt, wird durch sein Verhalten äusserst wahrscheinlich gemacht. Es ist ein luftbeständiger, farbloser Körper, der in langen Nadeln krystallisiert und bei 34—35° schmilzt. Beim Sieden im Vakuum spaltet er Cyclopentadiën ab, und der Rückstand besteht grösstenteils aus Hydrochinon. Der reducierte Körper reagiert mit essigsaurem Phenylhydrazin, Semicarbazid und Hydro-

[1]) Ber. 33, 675.

xylamin. Das Dioxim wird in 85%iger Ausbeute erhalten; es bildet weisse Nädelchen. Ebenso wie das p-Diketohexamethylen, seine Muttersubstanz, verschmiert das Dihydrocyclopentadiënchinon mit Alkali tiefrot und reduciert auch ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Merkwürdig ist sein Verhalten gegen Alkali in koncentrierter Lösung. Es verwandelt sich unter diesen Umständen schnell in ein unlösliches, feines, weisses Pulver, ein Polymeres, das oberhalb 270° schmilzt. Der reducierte Körper besitzt noch 2 C = C Doppelbindungen, wie die Aufnahme von 4 Bromatomen beweist. Die Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure geht nicht weiter, ein Verhalten, das den Beobachtungen von Harries[1]) an anderen ungesättigten Ketonen vollständig entspricht.

Erst bei Anwendung stärkerer Reduktionsmittel gelang es, auch die Ketogruppen zu reducieren. Unter Beobachtung verschiedener Vorsichtsmaassregeln konnte ich das Dihydrocyclopentadiënchinon mit Natriumamalgam zum Hexahydroderivat, dem Cyclopentadiënylchinit reducieren:



ein bei 88° schmelzender, in feinen weissen Nädelchen krystallisierender Körper, der nicht mehr als Keton reagiert, gegen Alkali beständig ist, ammoniakalische Silberlösung nicht mehr reduciert, wohl aber noch Permanganatlösung entfärbt und Brom aufnimmt. Das Dibenzoat wurde mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung in feinen Nädelchen erhalten. Der Chinit krystallisierte aus dem als helles Öl erhaltenen Reduktionsprodukt aus. Das von den Krystallen abgegossene Öl zeigte absolut keine Neigung zum Krystallisieren und lieferte beim Benzoylieren neben einer kleinen Menge des obigen Benzoates nur ein Öl.

Die Analyse des öligen Reduktionsproduktes ergab: Cyclopentadiënylchinit + ½ aq. Da auch der krystallisierte Chinit an der

[1]) Ber. 29, 375, 380.

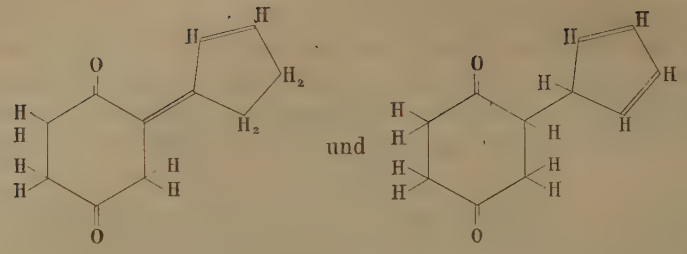
Luft ein halbes Mol. Wasser aufnimmt, so ist es wohl möglich, dass in dem restierenden Öl der entsprechende cis-Chinit vorliegt.

Erwähnt sei noch, dass die Existenz des Cyclopentadiënylchinit-Dibenzoates und des Dihydrocyclopentadiënchinon-Dioxims die Bindung des Cyclopentadiënrestes durch Sauerstoff ausschliesst.

Auf Grund der angeführten Reaktionen des Dihydrocyclopentadiënchinons dürfte die angenommene Formel bewiesen, und für das Cyclopentadiënchinon die Formel I resp. III äusserst wahrscheinlich gemacht sein. Welche der beiden tautomeren Formen in den Cyclopentadiënchinonen vorliegt, lässt sich bisher nicht entscheiden. Es dürfte auch schwer sein, eine Entscheidung herbeizuführen, da das glatte Reagieren nach einer der fraglichen Formeln, wie es u. a. auch beim Phloroglucin, beim Succinylobernsteinsäureester und dem Dioxyterephtalsäureester beobachtet wird, noch zu keinem Schluss auf den gewöhnlichen Zustand des Körpers berechtigt. Der Symmetrie und Übersichtlichkeit wegen benutze ich die Diketonformel.

Da der Cyclopentadiënylchinit nur schwierig in grösserer Menge darzustellen ist, stellte ich zur Untersuchung der im Cyclopentadiënrest noch vorhandenen Doppelbindungen mit dem Dihydrocyclopentadiënchinon Bromierungsversuche an. Der Körper nimmt in Chloroformlösung noch 4 Atome Brom auf. Das Tetrabromid verschmierte jedoch beim Eindunsten. Dagegen wurde ein Oxytribromid als farbloses Öl erhalten, das ebenso wie das einfache Oxybromid Permanganatlösung in der Kälte reduciert. In ätherischer Lösung mit Bromwasser behandelt liefert das Keton ein Oxybromid vom Schmp. 132—133°, das mit Bromwasserstoff in ein Dibromid vom Schmp. 138—139° übergeht. Ein Mol. alkoholisches Kali spaltet aus dem Oxybromid BrH ab, so dass ein Körper entsteht, der den restierenden Sauerstoff wahrscheinlich aethylenoxydartig gebunden enthält, Schmp. 149—150°. Dem entspricht sein Verhalten zu BrH-Eisessig, der ihn wieder in das Oxybromid zurückverwandelt. Durch Kochen mit verkupfertem Zinkstaub gelang es schliesslich, aus dem Oxybromid die unterbromige Säure wieder glatt abzuspalten.

In Anbetracht der Existenz des Tetrabromides und Oxytribromides muss man noch zwei C = C Doppelbindungen im Cyclopentadiënrest annehmen. Daraus ergeben sich zwei Möglichkeiten der Bindung:



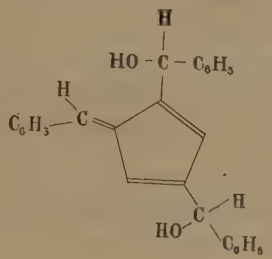
Die erste Formel, deren Möglichkeit vorliegt auf Grund der Erfahrung, dass Doppelbindungen sich anziehen und bestrebt sind, ein möglichst langes konjugiertes System zu bilden, wird durch das Verhalten des Dihydrocyclopentadiënchinons bei der Reduktion unwahrscheinlich gemacht. Käme dem Körper die erste Formel zu, so müsste sich die Reduktion auch auf den Fünfring erstrecken. Dies ist aber nicht der Fall. Die Ketogruppen werden vielmehr, offenbar unbeeinflusst von benachbarten Doppelbindungen, durch 4 Wasserstoffatome zu Alkoholgruppen reduciert. So ergiebt sich sich die zweite Formel als die wahrscheinlichere; doch soll durch sie über die Lage und den Zustand der beiden Doppelbindungen im Fünfring nichts behauptet werden.

Für die leichte Ersetzbarkeit des einen Bromatomes im Dibromid des reducierten Körpers fehlt vorläufig eine Erklärung.

Bemerkenswert ist der leichte Zerfall der Cyclopentadiënchinone. Sie zersetzen sich bereits beim Erhitzen bis auf den Siedepunkt in die Komponenten und zerfallen auch beim Kochen in Essigsäureanhydrid. So wurde aus Cyclopentadiënchinon durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid das Diacetylhydrochinon erhalten. In der Kälte wirkt das Anhydrid übrigens so wenig ein, dass es ohne Schaden bei der Kondensation als Lösungsmittel angewandt werden konnte, sogar bei Gegenwart einer geringen Menge Schwefelsäure. Dieser leichte Zerfall liess der Vermutung Raum, dass hier vielleicht eine Molekularaddition vorliegen könnte, wie sie in verschiedenen, leicht zersetzbaren Polymerisationsprodukten, so dem Dicyclopentadiën und dem Metastyrol angenommen wird, und für deren Erklärung unsere vorliegenden Methoden nicht ausreichen.

Auffallend, und mit unseren gewöhnlichen Ansichten nicht recht erklärbar, ist ferner der völlige Mangel des Cyclopentadiënrestes an Kondensationsfähigkeit. Es ist nämlich u. a. durch die

Beobachtungen Knorrs an dem ähnlich gebauten Pyrazol[1]), sowie durch die Untersuchungen von Thiele und Bühner über die Kondensationen des Indens[2]) höchst wahrscheinlich gemacht, dass auch im Cyclopentadiën die Doppelbildungen keinen festen Ort haben, dass sich die Methylengruppe vielmehr, nachdem sie mit einem sauerstoffhaltigen Körper reagiert hat, an anderer Stelle mit voller Reaktionsfähigkeit wiederherstellt. Dieses Verhalten würde auch das Entstehen eines von mir aus Cyclopentadiën und Benzaldehyd erhaltenen und im Folgenden beschriebenen Kondensationsproduktes von der mutmaasslichen Zusammensetzung:



erklären.

Das Cyclopentadiënchinon zeigt aber keine Spur von weiterer Kondensationsfähigkeit, der ungesättigte Fünfring scheint mit seinen Doppelbindungen irgendwie festgelegt zu sein, ebenso wie das Chinon bezüglich der Umlagerung in Hydrochinon. Eine Erklärung dafür giebt keine der oben diskutierten Formeln. Wir finden hier dasselbe rätselhafte Verhalten wieder, welches das Nef'sche Chinondibromid aufweist. Auch dieses lagert sich allen allgemeinen Erfahrungen zum Trotz nicht in ein Hydrochinon um.

Gegen die Annahme einer Molekularaddition spricht aber die Art der Entstehung der Cyclopentadiënchinone, die im allgemeinen spontan und unter ziemlich bedeutender Wärmeentwicklung verläuft, während sich die angeführten Polymerisationsprodukte allmälich bilden. Ferner sind die Doppelbindungen noch alle vorhanden, wie bei den Bromiden dargelegt wurde. Dies ist nur möglich, wenn Chinon und Cyclopentadiën durch einfache Bindung mit einander zusammenhängen. Schliesslich liesse sich die Fest-

[1]) Anm. 279, 188.
[2]) Privatmitteilung.

legung der Doppelbindungen durch die Anhäufung von Partialvalenzen, die die Komponenten in einer bestimmten Lage festhalten, erklären, und auch der leichte Zerfall der Verbindungen schliesst die angenommene Formel nicht aus.

Das ursprüngliche Thema meiner Arbeit waren Untersuchungen über die Fulvene[1]), die von Thiele entdeckten Kondensationsprodukte von Cyclopentadiën mit Aldehyden und Ketonen. Ich habe in dieser Richtung 3 Reihen von Versuchen angestellt.

Die erste Versuchsreihe bezweckte, festzustellen, ob auch andere, dem Cyclopentadiën ähnlich konstituierte Körper eine analoge Kondensationsfähigkeit besässen.

Die zweite Versuchsreihe sollte zu Derivaten des Diphenylfulvens, des Kondensationsproduktes von Cyclopentadiën mit Benzophenon führen und so einen Einblick in die Reaktionstendenzen der Fulvene gestatten.

Die dritte endlich ging vom Cyclopentadiën aus. Es sollten durch Kondensation mit entsprechenden Ketonen und Aldehyden neue, komplicierter zusammengesetzte Fulvene hergestellt werden.

I.

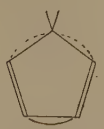
Kondensationsversuche mit Diphenylmethan und Dihydronaphtalin.

Das Cyclopentadiën kondensiert sich mit Aldehyden, Ketonen und Oxalester. Die C = C Doppelbindung übt in ihm offenbar eine ähnliche auflockernde Wirkung auf die benachbarte Methylengruppe aus wie die C = O Doppelbindung in den Ketonen. Es sollte nun untersucht werden, ob C = C Doppelbindungen auch bei anderer Gruppierung als im Cyclopentadiën eine benachbarte Methylengruppe kondensationsfähig machen.

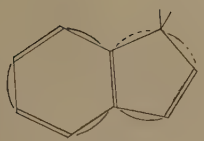
Im Cyclopentadiën ist das $>CH_2$ den beiden Enden eines Systems von konjugierten Doppelbindungen benachbart. Die ganze überschüssige Energie des Systems kommt nur an den beiden endständigen Kohlenstoffatomen zur Wirkung, sie wirkt auf die Methylengruppe absättigend und vermindert so die Energie, welche die beiden H an C bindet. H_2 ist aufgelockert und imstande, mit beweglichem

[1]) Ber. 33, 666.

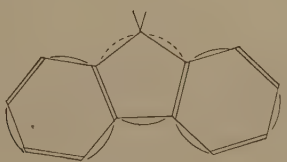
Sauerstoff auszutreten, unter Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Dieselben Verhältnisse liegen vor im Inden und Fluoren. Die entsprechenden Kondensationsprodukte sind von Marckwald[1]), Thiele[2]) und Wislicenus dargestellt worden, wobei sich ergab, dass die Kondensationsfähigkeit gegenüber der des Cyclopentadiëns im Inden etwas, im Fluoren bedeutend abgeschwächt ist. Offenbar ist ein Teil der im Cyclopentadiën auf die CH_2 Gruppe wirkenden Partialvalenz innerhalb des zugehörigen Benzolringes gesättigt, und dadurch die auflockernde Wirkung auf die Methylengruppe herabgesetzt, und mit ihr die Kondensationsfähigkeit derselben. Jedenfalls steht in allen drei Fällen die reaktionsfähige CH_2 Gruppe zwischen den beiden Enden eines Systems von konjugierten Doppelbindungen.



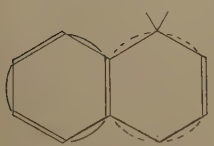
Cyclopentadiën



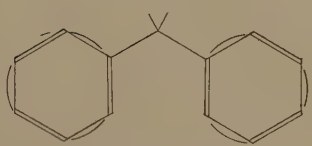
Inden



Fluoren



Dihydronaphtalin



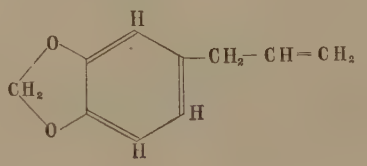
Diphenylmethan

Es fragte sich nun, wie sich ähnlich konstituierte Körper verhalten würden, bei denen diese Bedingung nicht erfüllt ist. Es wurden zu diesem Zwecke Dihydronaphtalin und Diphenylmethan auf ihre Kondensationsfähigkeit hin untersucht, zwei Körper, die dem Inden und Fluoren ganz analog gebaut sind, nur dass beim

[1]) Ber. 28, 1501.
[2]) Ber. 33, 666.

ersten eine eingeschobene CH_2 Gruppe, beim zweiten das Fehlen der Diphenylbindung die konjugierte Lage der Doppelbindungen aufhebt.

Als Kondensationsmittel kamen alkoholische Natriumaethylatlösung, sowie trockenes Natriumaethylat in Benzollösung, auch Piperidin zur Anwendung. Es wurde unter absolutem Wasserausschluss gearbeitet. In dieser Weise versuchte ich die Kondensation mit Oxalester, Benzaldehyd, p-Nitrobenzaldehyd, Zimmtaldehyd und Amylnitrit. Aber selbst bei stundenlangem Kochen wurden bei den meist mit 2.5 g Diphenylmethan resp. 2 g Dihydronaphtalin angestellten Versuchen niemals mehr als unwägbare Spuren von Substanz erhalten, die ein Kondensationsprodukt hätte sein können. Auch das von Herrn Professor Thiele auf seine Kondensationsfähigkeit untersuchte Safrol



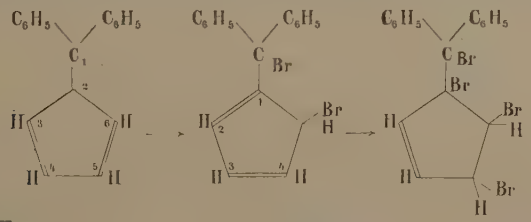
erwies sich als nicht kondensierbar.

Daraus geht hervor, dass im Dihydronaphtalin und Safrol der Rest vom Benzolkern her überschüssiger Valenz und die Partialvalenz der benachbarten isolierten Doppelbindung zusammen nicht genügen, um die Methylengruppe kondensationsfähig zu machen, und ferner, dass die beiden eventuellen Valenzüberschüsse der Phenylgruppen im Diphenylmethan dazu ebensowenig imstande sind. Es scheint also die Lage in einem System von konjugierten Doppelbindungen eine Bedingung für die Kondensationsfähigkeit einer Methylengruppe in Kohlenwasserstoffen zu sein. Nur in dieser Gruppierung scheint dieselbe fähig zu sein, die Partialvalenzen des eigenen Ringes, wie im Cyclopentadiën, oder der anliegenden Benzolringe, wie im Fluoren im erforderlichen Maasse zu beanspruchen, eine Thatsache, die mit der Theorie der Partialvalenzen in vollem Einklange steht.

II.

Bromide des Diphenylfulvens.

Thiele hat das Diphenylfulven durch Kondensation von Cyclopentadiën mit Benzophenon dargestellt[1]). Um seine Reaktionstendenzen zu ermitteln und womöglich zu bekannten Körpern zu gelangen, stellte ich eine Reihe von Versuchen an. Die Versuche zur Reduktion*), Nitrierung und Acetylierung führten bei der grossen Empfindlichkeit des Ausgangsmaterials nur zu unerquicklichen Schmieren. Beim Bromieren wurde ein Dibromid und ein Tetrabromid erhalten, und zwar durch Schütteln der aetherischen Lösung des Kohlenwasserstoffes mit Bromwasser. Das Dibromid ist sehr zersetzlich, das Tetrabromid ein ziemlich beständiger Körper. Ich hoffte, durch Abspaltung von Bromwasserstoff oder Brom zu weiteren Diphenylfulvenderivaten zu gelangen und behandelte das Tetrabromid in aetherischer Lösung mit Natrium und in Benzollösung mit Ammoniak, ohne dass Reaktion eingetreten wäre. Andererseits erfolgte völlige Verschmierung beim Behandeln mit Zinkstaub in Chloroform oder Benzol, mit Natriumaethylat und mit alkoholischem Kali, angewandt zu 1,2 und 4 Mol. Nur bei der Einwirkung von Kaliumacetat in Eisessig wurde ein isolierbares Umsetzungsprodukt erhalten, in welchem nach der Analyse 2 Bromatome durch 2 CH_3CO_2-Gruppen ersetzt sind, das Diacetat eines Dibrom-dioxydiphenylfulvens. In diesem Körper werden unter dem Einfluss von Zinkstaub in kalter Spritlösung die Bromatome durch Wasserstoff ersetzt. Die Abspaltungsversuche mit dem Dibromid ergaben auch keine fassbaren Körper, so dass über den Ort des Broms nichts sicheres zu sagen ist. Folgender Reaktionsverlauf ist wohl am wahrscheinlichsten:



*) Bei dieser Reduktion machte ich die Beobachtung, dass die reducierende Kraft des Natriums in Alkohol durch einen kleinen Zusatz von Zinkstaub erhöht wird. Zwei Proben Diphenylfulven wurden in genau gleicher Weise durch Natrium reduciert. Während die mit Zinkstaub versetzte Probe schon völlig entfärbt war, zeigte die andere noch deutlich die rote Farbe des unangegriffenen Diphenylfulvens.

[1]) Ber. 33, 666.

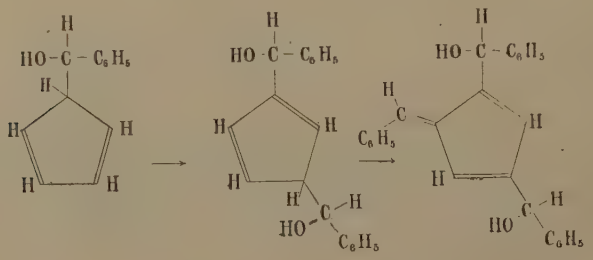
Die Bromaddition erfolgt zunächst in 1,6 Stellung, wobei sich die Doppelbindungen im Sinne der Fig. 2 verschieben, und nun addiert sich weiteres Brom in 1,4 Stellung.

III.

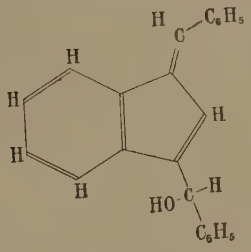
Kondensationen mit Cyclopentadiën.

Diese Versuche wurden unternommen, um neue Fulvenderivate darzustellen und ihr Verhalten zu studieren. Die entstehenden Produkte sind aber meist derartig oxydabel, dass sie sich nicht isolieren liessen. So scheiterten die Versuche mit Benzoylameisen ester, Benzil, Fluorenketon und Benzylidenaceton. p- und m-Nitrobenzaldehyd lieferten kein besseres Resultat, wobei noch erschwerend ins Gewicht fällt, dass das Cyclopentadiën schon mit der Nitrogruppe reagiert. Der Versuch, Cyclopentadiën mit Tetramethyldiamidobenzophenon zu kondensieren, scheiterte an der mangelnden Kondensationsfähigkeit des beschwerten Ketonmoleküls.

Nur die Kondensation mit Benzaldehyd führte zu einem fassbaren Produkt, das aber nicht das normale Kondensationsprodukt ist. Es ist ein gelbroter, in Nädelchen krystallisierender Körper, der bei 179° schmilzt und annähernd die Zusammensetzung $C_{26}H_{22}O_2$ besitzt. Danach wäre er aus einem Cyclopentadiën und drei Benzaldehyden unter Austritt von einem Mol. Wasser entstanden. Erklärlich ist die Entstehung dieses Körpers, wenn man nach Analogie mit anderen bekannten, doppelt ungesättigten Fünfringen, wie Imidazol, Pyrazol, Inden annimmt, dass die Doppelbindungen auch im Cyclopentadiën keinen festen Ort haben. Dann ergiebt sich folgender Reaktionsverlauf. Zuerst addiert sich Cyclopentadiën an Benzaldehyd. Dieser Körper lagert sich um und addiert



sich an einen zweiten Benzaldehyd, addiert sich unter Umlagerung darauf an einen dritten Aldehyd und spaltet schliesslich unter dem Einfluss des alkoholischen Kalis Wasser ab, unter Bildung eines Fulvenderivates. Der Effekt ist der, dass für je eine Doppelbindung eine Addition, für die eine Methylengruppe eine Kondensation stattgefunden hat. Vollkommen analoge Verhältnisse finden sich beim Inden, das mit zwei Mol. Benzaldehyd unter dem Einfluss von alkoholischem Kali Oxybenzylbenzylideninden[1]) liefert.

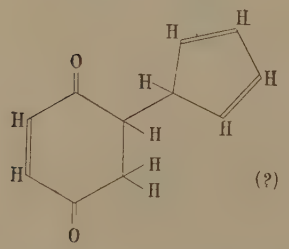


[1]) Thiele, Ber. 33, 3395.

Experimenteller Teil.

Cyclopentadiënchinon.

$$C_6H_4O_2 + C_5H_6$$



(?)

Chinon und Cyclopentadiën vereinigen sich schon beim Zusammengeben unter Entfärbung und starker Erwärmung zu einem Krystallkuchen. Ruhiger verläuft die Reaktion bei Anwendung von Alkohol oder Benzol als Verdünnungsmittel; die Temperatur lässt sich dann leicht unterhalb 41°, des Siedepunktes von Cyclopentadiën, halten.

100 g frisch umkrystallisiertes Chinon werden in 200 ccm Sprit suspendiert, und allmälich unter kräftiger Eiskühlung 61 g frisch destilliertes Cyclopentadiën (= 1 Mol.) zugesetzt. Das Chinon geht in Lösung, die Flüssigkeit erwärmt sich ziemlich stark und wird fast farblos. Beim Abkühlen scheiden sich 125 g fast reines Cyclopentadiënchinon ab, bald in feinen, langen Nadeln von schwach gelblicher Farbe, bald in flachen grünlich-gelben Prismen. Die Prismen schmelzen bei 77—78°, die Nadeln etwas niedriger; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bilden beide Produkte geruchlose, schwach gelbgrüne Blättchen vom Schmp. 77—78°. Den Rest des Additionsproduktes kann man durch Eindunsten der Lösung an mässig warmem Orte in ziemlicher Reinheit gewinnen.

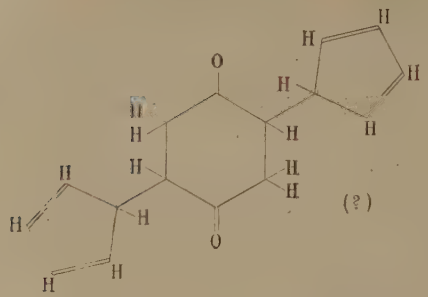
Ich erhielt ihn auch quantitativ durch Zusatz eines weiteren Mol. Cyclopentadiën, sowie durch Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure als Dicyclopentadiënchinon resp. Dihydrocyclopentadiënchinon. In Benzol und selbst in Essigsäureanhydrid verläuft die Reaktion ebenso glatt; ja sogar in Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure verläuft die Addition bei Eiskühlung unter nur geringer Verschmierung gut. Es wurden 65% der theoretischen Menge des Additionsproduktes erhalten.

0,1703 g Sbst.: 0,4729 g CO_2, 0,0908 g H_2O.
24,6 g Nitrobenzol. Sbst. I. 0,366 g, Sbst. II. 0,598 g, Depression I. 0,62°, Depression II. 1,004°.
$C_{11}H_{10}O_2$. Ber. C 75,86, H 5,75, M. 174.
Gef. „ 75,74, „ 5,92, „ 167,168.

Der Körper ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und wird durch viel Wasser aus alkoholischer Lösung nicht gefällt. Alkoholisches Kali färbt ihn tiefrot, ein Einwirkungsprodukt liess sich aber nicht fassen. Barytwasser und Kalilauge färben rot, Ammoniak gelb. Concentrierte Schwefelsäure löst den Körper mit prächtig roter Farbe, Wasser fällt aus dieser Lösung blaue Flocken. Beim Erwärmen mit Chlorzink in Eisessig entsteht eine intensiv blaue Lösung, die durch Wasser flockig braun gefällt wird. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte momentan reduciert. Fehling'sche Lösung wird erst beim Kochen reduciert. Eisenchlorid giebt keine Reaktion, beim Kochen bildet sich kein Chinon. In Chloroformlösung verbindet sich der Körper leicht mit Brom zu einem ungemein zersetzlichen Dibromid und absorbiert lebhaft weiteres Brom unter starker Bromwasserstoffentwicklung. Es giebt mit essigsaurem Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Semicarbazid einen weissen krystallinischen, roten öligen und weissen flockigen Niederschlag. Beim Erhitzen entweicht lebhaft Cyclopentadiën, während sich das Röhrchen mit Chinondämpfen erfüllt. Weiteres Cyclopentadiën führt das einfache Additionsprodukt quantitativ in Dicyclopentadiënchinon über. Bei der Oxydation wurden bisher keine fassbaren Zwischenprodukte erhalten. Bei mehrmonatlichem Stehen über rauchender Salpetersäure hatte sich reichlich Oxalsäure, sowie Blausäure gebildet. Über die Produkte der Reduktion und Acetylierung berichte ich weiter unten. Mit Oxalester und Benzaldehyd liess sich das Cyclopentadiënchinon vermittelst Chlorzink oder Pyridin nicht kondensieren.

Dicyclopentadiënchinon.

$C_6H_4O_2 + 2\,C_5H_6$.



Werden 20 g Chinon mit 24,4 g Cyclopentadiën (= 2 Mol.) in Benzol- oder Sprit-Lösung unter Schütteln und Kühlung versetzt, so verläuft die Reaktion ebenso leicht wie beim einfachen Additionsprodukt. Nach kurzer Zeit ist die Lösung entfärbt, der Geruch des Cyclopentadiëns und Chinons ist verschwunden, und beim Abkühlen scheidet sich das quantitativ entstandene Dicyclopentadiënchinon in glänzend weissen Nadeln oder Blättchen ab, die an der Luft zum Teil ihren Glanz verlieren. Beide Produkte sind rein und schmelzen bei 157—158°, ebenso wie ihre Mischprobe. Den Rest gewinnt man leicht rein durch weiteres Einengen der Lösung und Umkrystallisieren aus Alkohol. Man erhält den Körper so in zolllangen, breiten, farblosen Nadeln.

0,2283 g Sbst.: 0,6671 g CO_2, 0,1383 g H_2O.
$C_{16}H_{16}O_2$: Ber. C 80,00, H 6,67.
Gef. „ 79,70, „ 6,73.

Das Dicyclopentadiënchinon ist ebenfalls in allen organischen Lösungsmitteln löslich, jedoch schwerer als der einfache Körper, besonders leicht in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Gasolin. Durch sehr viel Wasser wird die alkoholische Lösung nicht gefällt. Mit Dampf ist der Körper ganz wenig flüchtig. Er ist ebenfalls in Alkalien unlöslich und wird von wässrigem oder alkoholischem Kali erst beim Erwärmen unter Gelbfärbung angegriffen. Auch ammoniakalische Silberlösung wird erst beim Erhitzen, Fehling'sche Lösung erst bei längerem Kochen reduciert. Das Verhalten gegenüber koncentrierter Schwefelsäure, Chlorzink, Eisenchlorid und nitrosen Dämpfen ist dasselbe wie beim Cyclopentadiënchinon.

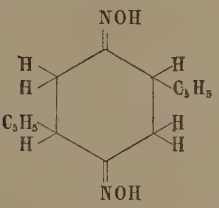
Das Phenylhydrazon fällt in essigsaurer Lösung als rotes Öl aus. Das Disemicarbazon bildet ein in allen Mitteln fast unlösliches, schneeweisses Pulver, das oberhalb 270° schmilzt. Das Dioxim wird weiter unten beschrieben.

Beim Bromieren in Chloroform entsteht ein schwer zu reinigendes Dibromid, welches beim Aufnehmen mit kochendem Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol ein Methoxybromid, Schmp. 188°, ein Aethoxybromid, Schmp. 142° und ein Amyloxybromid, Schmp. 129° liefert.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure führte zu keinem krystallisierten Produkt. Bei 12stündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde ein gut krystallisierender Körper erhalten, der aus absolutem Alkohol umkrystallisiert weisse Kryställchen vom Schmp. 226–227° darstellt und dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $C_{20}H_{18}O_4$ entspricht, ein Diacetat minus 2 H.

0,1764 g Sbst.: 0,4787 g CO_2, 0,0917 g H_2O.
0,1147 g „ 0,3124 g „ 0,0580 g „ .
$C_{20}H_{18}O_4$: Ber. C 74,54, H 5,59.
Gef. „ 74,01, 74,28, „ 5,78, 5,62.

Dicyclopentadiënchinon-Dioxim.



5 g Dicyclopentadiënchinon werden in viel Sprit gelöst und bei ca. 40° mit einer gesättigten wässrigen Lösung von 3,2 g salzsaurem Hydroxylamin und 6,5 g Natriumacetat versetzt. Sogleich beginnt die Abscheidung eines Niederschlages. Nach 2 Tagen werden 4,2 g desselben abfiltriert, gewaschen, fein zerrieben und $\frac{1}{2}$ Stunde mit 10%iger Kalilauge geschüttelt. Es wird vom Ungelösten abfiltriert und die alkalische Lösung 6mal ausgeaethert, wobei 0,8 g weisse Massen extrahiert werden, die in starker Kalilauge löslich sind und ihrer Zusammensetzung nach vermutlich grösstenteils aus Monoxim bestehen.

Analyse: C 74,43, H 6,77.
Monoxim: „ 75,30, „ 6,67.
Dioxim: „ 71,11, „ 6,67.

Die alkalische Lösung wird sodann unter Eiskühlung mit Essigsäure neutralisiert, wobei ein schneeweisser flockiger Niederschlag fällt, der aus Sprit umkrystallisiert das reine Dioxim darstellt. Er beginnt bei 185° sich zu bräunen und ist bei 270° noch nicht geschmolzen. Ausbeute $1\frac{1}{2}$ g.

0,1731 g Sbst: 0,4504 g CO_2, 0,1060 g H_2O.
0,16175 g „ 15,6 ccm N, 717 mm, 19° C.
$C_{16}H_{18}O_2N_2$: Ber. C 71,11, H 6,67, N 10,37.
Gef. „ 70,97, „ 6,87, „ 10,45.

Das Dioxim wurde erst nach vielen fruchtlosen Versuchen rein erhalten. Es ist in verdünntem wässrigem Alkali in der Kälte löslich, löst sich aber auch in verdünnten Säuren. Es reduciert beim Kochen Fehling'sche Lösung; wird es mit verdünnter Schwefelsäure aufgekocht, so erfolgt die Reduktion schon in der Kälte. Das vermutliche Monoxim zeigt dasselbe Verhalten gegen Fehling'sche Lösung. Essigsäureanhydrid und Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure wirken so energisch auf das Dioxim ein, dass das Diacetylderivat nur einmal analysenrein erhalten werden konnte. Es schmolz bei 168—169°.

0,1798 g Sbst.: 0,4468 g CO_2, 0,1034 g H_2O.
$C_{20}H_{22}O_4N_2$: Ber. C 67,80, H 6,22.
Gef. „ 67,77, „ 6,39.

Dicyclopentadiënchinon-Oxybromide.

$C_{16}H_{16}O_2 + (Br - OCH_3)$.
$C_{16}H_{16}O_2 + (Br - OC_2H_5)$.
$C_{16}H_{16}O_2 + (Br - OC_4H_9)$.

Werden 5 g Dicyclopentadiënchinon in alkoholfreier Chloroformlösung unter Eiskühlung im zerstreuten Tageslicht mit Brom gesättigt, so tritt zum Schluss starke Bromwasserstoffentwicklung ein, und die gelbliche Lösung hinterlässt im Vakuum eingedunstet eine von schwarzen Zersetzungsprodukten verunreinigte honigartige Masse. Dieselbe liefert mit Aether verrieben ein weisses Pulver, das aus absolutem Alkohol umkrystallisiert feine weisse Nadeln vom Schmp. 142° bildet. Ausbeute 2 g.

0,2119 g Sbst.: 0,4599 g CO_2, 0,1122 g H_2O.
0,2712 g „ 0,1414 g BrAg.
$C_{18}H_{21}O_3Br$: Ber. C 59,17, H 5,75, Br 21,92.
Gef. „ 59,19, „ 5,84, „ 22,19.

Das ursprünglich gebildete Dibromid hat sich mit dem Alkohol zum Aethoxybromid umgesetzt. Dieselbe Beweglichkeit des zweiten Bromatomes findet sich beim Dibromid des Dihydrocyclopentadiën-chinons wieder und ist bei diesem näher untersucht worden.

Da es nicht gelang, aus dem Rohprodukt durch Behandeln mit hydroxylfreien Lösungsmitteln das Dibromid rein darzustellen, wurde das Methoxy- und Amyloxybromid durch Aufnehmen des Rohbromides mit den entsprechenden Alkoholen in der Siedehitze dargestellt.

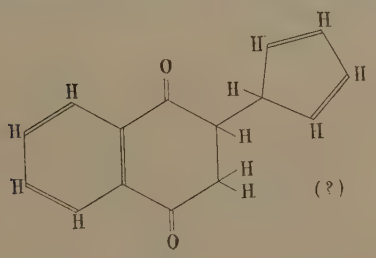
Das in sehr guter Ausbeute erhaltene Methoxybromid bildet feine weisse Nadeln vom Schmp. 188°.

0,2056 g Sbst: 0,1102 g BrAg.
$C_{17}H_{19}O_3Br$: Ber. Br 22,79.
Gef. „ 22,81.

Das Amyloxybromid wurde nur in geringer Ausbeute erhalten. Es bildet kleine Kryställchen vom Schmp. 128 –129°.

0,0988 g Sbst.: 0,0468 g BrAg.
$C_{20}H_{25}O_3Br$: Ber. Br 20,36.
Gef. „ 20,16.

Cyclopentadiën-α-Naphtochinon.



Wird α-Naphtochinon mit überschüssigem Cyclopentadiën behandelt, so addiert es nur ein Mol. desselben.

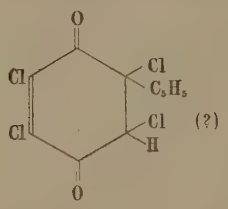
3 g Naphtochinon werden mit 1,5 g Cyclopentadiën in Benzollösung zusammengebracht. Die Reaktion verläuft wie beim Benzo-

chinon, und beim Abkühlen und weiteren Eindunsten krystallisiert das noch etwas verunreinigte Produkt quantitativ aus. Man erhält nach dreimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol 4 g feine, weisse Prismen, die bei 115—116° schmelzen.

0,1934 g Sbst.: 0,5681 g CO_2, 0,0950 g H_2O.
$C_{15}H_{12}O_2$: Ber. C 80,36, H 5,35.
Gef. „ 80,12, „ 5,46.

Das Cyclopentadiën-α-Naphtochinon steht in seinem Verhalten dem einfachen Cyclopentadiënchinon näher als dem doppelten. Es reduciert Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte und reagiert mit Alkali, sowie mit koncentrierter Schwefelsäure unter intensiver Rotfärbung. Es giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin einen öligen, roten, mit essigsaurem Semicarbazid einen flockigen, weissen Niederschlag.

Cyclopentadiënchloranil.



Bedeutend langsamer als die obigen Chinone verbindet sich das Chloranil mit dem Cyclopentadiën. 10 g Chloranil werden in der gerade hinreichenden Menge kochenden Benzols gelöst, durch schnelles Abkühlen möglichst fein verteilt wieder abgeschieden, und 5,5 g Cyclopentadiën (2,7 g = 1 Mol.) zugesetzt. Alsbald erwärmt sich die Lösung, die Farbe geht in schmutziges Braun über und ein Teil des Chloranils löst sich. Nach 14 Tagen ist bei häufigem Umschütteln, längerem Stehen im Sonnenschein und Zusatz einiger Tropfen Trimethylaminlösung[1]) das Chloranil vollständig in Lösung gegangen, und bei starkem Abkühlen krystallisiert das Additionsprodukt in centimeterlangen dicken Säulen von gelbbrauner Farbe

[1]) Der Zusatz einiger Tropfen Trimethylamin befördert die Reaktionsgeschwindigkeit ausserordentlich. Während eine Kondensation mit Trimethylaminzusatz in 14 Tagen quantitativ verlaufen war, zeigte ein Parallelversuch ohne Kondensationsmittel nach dieser Zeit noch 40% unverändertes Chloranil.

aus, Schmp. 143—144°. Durch weiteres Einengen der Lösung wird der Rest des Produktes ziemlich rein erhalten. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhält man das Cyclopentadiënchloranil in langen gelblichen, stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmp. 146—146½°.

0,1633 g Sbst.: 0,2534 g CO_2, 0,0305 g H_2O.
0,3106 g „ 0,5697 g ClAg.
$C_{11}H_6O_2Cl_4$: Ber. C 42,31, H 1,92, Cl 45,51.
Gef. „ 42,32, „ 2,08, „ 45,34.

Mehr als ein Mol. Cyclopentadiën wurde auch beim Kochen und längeren Stehen im Sonnenlicht nicht aufgenommen.

Der Körper ist in den organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, in koncentrierter Schwefelsäure löst er sich tief violet, in Alkalien gelbrot, unter Abscheidung von Chloralkali. Silbernitratlösung wird beim Kochen langsam getrübt, ammoniakalische Silberlösung in der Kälte nicht reduciert, wohl aber beim Kochen. Eisenchlorid giebt keine Färbung. Chlorphosphor wirkte selbst bei mehrstündigem Kochen in Chloroformlösung nicht ein, ebensowenig Acetylchlorid. Im Sonnenlicht werden zwei Atome Brom addiert. Phenylhydrazin wirkt heftig ein.

Dibromid des Cyclopentadiënchloranils.

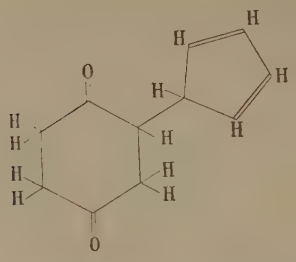
$C_{11}H_6O_2Cl_4Br_2$.

Der Chloranilkörper ist eine viel trägere ungesättigte Verbindung als die obigen Cyclopentadiënchinone. Dies zeigt sich auch in seinem Verhalten gegen Brom, das er im zerstreuten Tageslicht in Chloroformlösung nicht addiert. Erst nach zweistündiger Einwirkung der Sonne wurden 2 Atome Brom aufgenommen; das Bromid schied sich in Krystallkrusten ab, die aus viel Eisessig umkrystallisiert 0,8 g (aus 1 g Cy.—Chl.) glänzende weisse Blättchen vom Schmp. 247—250° ergaben. Aus Essigaether, in dem sie leicht löslich sind, zweimal umkrystallisiert schmelzen sie bei 269°.

0,2190 g Sbst: 0,4389 g Halogensilber[1])
$C_{11}H_{16}O_2Br_2Cl_4$: Ber. Cl 30,08, Br 33,89.
Gef. „ 29,94, „ 33,76.

[1]) Dasselbe wurde berechnet als 2 AgBr + 4 AgCl.

Dihydrocyclopentadiënchinon.



Versuche, das Cyclopentadiënchinon mit Natriumamalgam zu reducieren, ergaben keine einheitlichen Körper. Die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig dagegen gestattete, beim ersten Reduktionsprodukt, dem Dihydrocyclopentadiënchinon stehen zu bleiben.

25 g Cyclopentadiënchinon werden in 20 ccm Eisessig gelöst und allmälich in eine stark gerührte, auf ca. 50° erwärmte Suspension von 30 g Zinkstaub in $\frac{1}{2}$ l Wasser eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmt sich etwas und scheidet reichlich feine graue Flocken ab — ein dimolekulares Reduktionsprodukt. Nach einstündigem Rühren wird die neutrale Lösung filtriert, gut nachgespült und mit Kochsalz gesättigt, wobei sich schon etwas flockig-öliges Produkt abscheidet. Es wird nun 12 – 15 mal ausgeaethert, der Aether getrocknet und auf dem Wasserbad, dann im Vakuum eingedunstet. Behandelt man den ersten Aetherauszug, der meist leicht gelblich gefärbt ist, gesondert, so ist die aetherische Lösung der Hauptmenge des Reduktionsproduktes farblos und erstarrt schliesslich im Exsiccator zu einem schneeweissen festen Krystallkuchen von erfrischendem, esterartigem Geruch. Der Körper ist fast rein, er schmilzt aus Methylalkohol umkrystallisiert bei 34 – 35°. Ausbeute 70% der Theorie.

0,11475 g Sbst.: 0,3140 g CO_2, 0,0731 g H_2O.
$C_{11}H_{12}O_2$: Ber. C 75,00, H 6,82.
Gef. „ 74,63, „ 7,08.

Die Lösung des Reduktionsproduktes färbt sich an der Luft schnell gelb; ein geringer Zusatz von schwefliger Säure verhindert das. Der reine Körper ist vollkommen luftbeständig. Er ist in allen Lösungsmitteln, auch in viel Wasser leicht löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn rot-violet. Alkalien verschmieren

den Körper tiefrot, in koncentrierter Lösung jedoch verwandeln sie ihn in ein unlösliches, feines, weisses Pulver, das oberhalb 270° schmilzt und ein Polymeres darstellt.

0,1678 g Sbst.: 0,4613 g CO_2, 0,1067 g H_2O.
$(C_{11}H_{12}O_2)_x$: Ber. C 75,00, H 6,82.
Gef. „ 74,97, „ 6,98.

Barytwasser rötet die Lösung des Dihydrocyclopentadiënchinons momentan, Sodalösung langsam, schneller beim Erwärmen; Bicarbonat bleibt auch beim Kochen ohne Wirkung. Ammoniak färbt nur gelblich.

Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte unter Bildung eines Spiegels reduciert, ebenso Fehling'sche Lösung. Eisenchlorid wirkt in der Kälte nicht ein, beim Kochen tritt Braunfärbung auf, es entsteht aber nicht Chinon. Der Körper nimmt in Chloroformlösung noch 4 Atome Brom auf. Die erhaltenen Bromide und Abspaltungsprodukte werden weiter unten beschrieben.

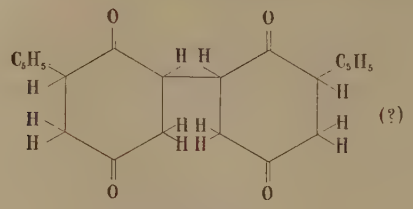
Essigsaures Phenylhydrazin giebt in wässriger Lösung sofort einen dicken gelben Niederschlag, der sich in Öltröpfchen am Glase abscheidet. Essigsaures Semicarbazid fällt das Keton quantitativ als weisses Pulver vom Schmp. 222—224°, das sich wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht rein erhalten liess. Essigsaures Hydroxylamin liefert das Dioxim, das sich bei 188° zersetzt. Es wird weiter unten beschrieben.

Versuche, den Körper mit Oxalester, Benzaldehyd und Zimmtaldehyd vermittelst Pyridin, alkoholischem Kali und Chlorzink zu kondensieren, liessen keine Reaktion im fraglichen Sinne erkennen.

Beim Vakuumdestillieren zersetzt sich das Diketon, es spaltet Cyclopentadiën ab und hinterlässt reichlich Hydrochinon (nachgewiesen durch Ammoniak, Eisenchlorid und Mischprobe). Mit dem Baeyer'schen Ferrocyanreagens[1]) behandelt geht der Körper in ein ferrocyanwasserstoffsaures Salz über, das in langen, farblosen Nadeln krystallisiert und sich an der Luft zersetzt. Auch wenn man die Lösung zu sehr erwärmt, tritt Zersetzung ein. Wird das frisch gefällte Salz mit Bikarbonatlösung zerlegt und ausgeaethert, so erhält man das reine Dihydrocyclopentadiënchinon. Auf diese Weise konnte ich einige unrein erhaltene Keton-Präparate reinigen.

[1]) Ber. 34, 2687.

Pinakonartiges Reduktionsprodukt des Cyclopentadiënchinons.

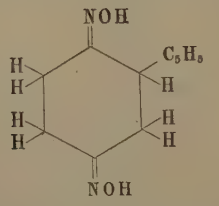


Der bei der Zinkstaubreduktion des Cyclopentadiënchinons erhaltene graue Niederschlag besteht bis auf wenig ungelösten Zinkstaub aus einem dimolekularen Reduktionsprodukt[1]), das sich zu 30–50% bildet. Aus Sprit, Essigaether oder Aceton umkrystallisiert stellt es weisse Blättchen dar, die bei 188–189° schmelzen.

0,16475 g Sbst: 0,4561 g CO_2, 0,0952 g H_2O.
0,1607 g „ Siedepunktserhöhung 0,0695°, 24,64 g Chloroform.
$C_{22}H_{22}O_4$: Ber. C 75,43, H 6,29, M. 350.
Gef. „ 75,58, „ 6,42, „ 341.

Der Körper ist in den meisten Mitteln schwer löslich, er löst sich in koncentrierter Schwefelsäure rot-violet, in Alkalilauge rotbraun, Säure färbt diese Lösung gelb. Er reduciert ammoniakalische Silberlösung beim Kochen, verdünnte Permanganatlösung schon in der Kälte. Kochendes Essigsäureanhydrid wirkt nicht ein. Mit Phenylhydrazin giebt die Substanz ein tiefrotes, sehr schwer lösliches Hydrazon.

Dihydrocyclopentadiënchinon-Dioxim.



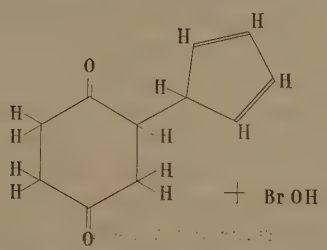
[1]) Ein analoges Reduktionsprodukt hat Harries bei der Reduktion von Benzylidenaceton erhalten. — Ber. 29, 380.

5 g Diketon werden in wenig Sprit gelöst und in eine Lösung von 5 g salzsaurem Hydroxylamin und 10 g Natriumacetat in 300 ccm Wasser gegeben. Sofort fällt ein weisser, flockiger Niederschlag. Nach einstündigem Schütteln wird der Niederschlag abfiltriert, in 150 ccm Wasser suspendiert, durch wenig Alkali in Lösung gebracht, und die Lösung 6 mal ausgeaethert. Das Dioxim wird sodann unter Eiskühlung mit der gerade hinreichenden Menge Essigsäure in gelblichen Flocken gefällt, die ebenso in Säuren wie in Alkalien löslich sind und sich bei 181° zersetzen. Die Ausbeute beträgt 5 g. Aus Methylalkohol umkrystallisiert bildet das Dioxim weisse Nädelchen, die sich bei 188° zersetzen.

0,20415 g Sbst.: 0,4770 g CO_2, 0,1259 g H_2O.
0,1642 g „ . 19,2 ccm N, 724 mm, 10° C.
$C_{11}H_{14}O_2N_2$: Ber. C 64,08, H 6,60, N 13,53.
Gef. „ 63,72, „ 6,86, „ 13,33.

Das Oxim reduciert Fehling'sche Lösung erst beim Kochen. Mit verdünnter Schwefelsäure aufgekocht reduciert es bereits in der Kälte.

Dihydrocyclopentadiënchinon-Oxybromid.



Wird das Dihydrocyclopentadiënchinon in Chloroform mit 5%iger Bromlösung bromiert, so absorbieren 0,5 g ohne wesentliche Bromwasserstoffentwicklung 8,1 ccm Lösung = 0,89 g Brom = 4 Br. Die Lösung verschmiert jedoch beim Eindunsten im Vakuum und auch das auf diese Weise erhaltene Dibromid konnte nicht krystallisiert, sondern nur als farbloses dickes Öl erhalten werden. Es zersetzt sich im Exsiccator nach kurzer Zeit unter Schwärzung und Entwicklung von Bromwasserstoff und konnte durch Impfen mit dem aus Oxybromid erhaltenen und weiter unten beschriebenen Dibromid nicht krystallisiert erhalten werden. Die Bromierung in Aether mit Bromwasser liefert dagegen in quantitativer Ausbeute

ein Oxybromid, von dem ausgehend dann ein krystallisiertes Dibromid erhalten werden konnte.

5 g Dihydrocyclopentadiënchinon werden in Aether gelöst und unter kräftigem Schütteln mit Bromwasser versetzt solange Absorbtion stattfindet. Der Bromüberschuss wird mit schwefliger Säure reduciert, die Lösung mit Kochsalz gesättigt und erschöpfend ausgeaethert (10—12 mal). Im Laufe des Abdampfens der Aetherlösung scheiden sich 7 g ziemlich reines Bromid in farblosen Krystallen ab; der Rest wird etwas unrein beim völligen Eindunsten der Lösung erhalten. Aus Methylalkohol umkrystallisiert bildet das Oxybromid farblose Prismen, die bei 132—133° schmelzen.

0,2022 g Sbst.: 0,3596 g CO_2, 0,0924 g H_2O.
0,2833 g „ 0,1945 g BrAg.
0,2195 g „ 0,1512 g BrAg.
$C_{11}H_{13}O_3Br$: Ber. C 48,35, H 4,76, Br 29,29.
Gef. „ 48,50, „ 5,08, „ 29,22, 29,31.

Das Bromid ist in den gewöhnlichen Mitteln leicht löslich und luftbeständig. Es absorbiert in Chloroformlösung noch 2 Atome Brom. Durch zweistündiges Kochen mit verkupfertem Zinkstaub in Spritlösung unter Zusatz von etwas Eisessig wird die unterbromige Säure glatt abgespalten, und nach Verdünnen mit Wasser, Wegdampfen des Alkohols auf dem Wasserbade, Ausaethern und Eindunsten erhält man in ziemlicher Reinheit das Dihydrocyclopentadiënchinon (0,9 g aus 2 g Bromid), nachgewiesen durch seine Reaktionen. Die Mischprobe erstarrt schon bei Zimmertemperatur und schmilzt gegen 30°. Es gelingt auch, das Hydroxyl durch Brom zu ersetzen. Wird die Chloroformlösung des Oxybromides mit einer BrH-Chloroformlösung versetzt, so scheidet sich in feinen Nadeln ein schwer lösliches Bromid ab, das offenbar das Dibromid darstellt. Es zersetzt sich aus Essigaether umkrystallisiert bei 138—139°.

0,2521 g Sbst.: 0,2852 g BrAg.
$C_{11}H_{12}O_2Br_2$: Ber. Br 47,62.
Gef. „ 48,14.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Oxybromid.

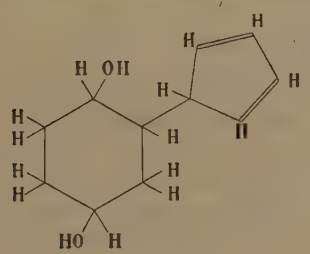
3 g Oxybromid werden in der gerade hinreichenden Menge Methylalkohol gelöst und unter kräftigem Umschwenken die

ein Mol. KOH enthaltende Menge alkoholisches Kali zugetropft. Die beim Eintropfen auftretende Gelbfärbung verschwindet immer wieder und die Lösung scheidet 1,3 g Bromkalium ab. Der Rest desselben wurde mit Aether gefällt, und dann die nur wenig gelbliche Lösung im Vakuum eingedunstet. Es bleibt ein völlig brom- und alkalifreies gelbliches Öl zurück, das nach einigen Tagen im Exsiccator zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Die Mutterlauge wird auf Thon abgesaugt und der Körper aus Methylalkohol, worin er leicht löslich ist, umkrystallisiert. Er bildet dann kleine schiefe Prismen, die bei 149—150° schmelzen.

0,15405 g Sbst.: 0,38805 g CO_2, 0,0884 g H_2O.
$C_{11}H_{12}O_3$: Ber. C 68,75, H 6,25.
Gef. „ 68,72, „ 6,38.

Enthielt der Körper den aufgenommenen Sauerstoff aethylenoxydartig gebunden, so musste er leicht wieder durch BrH-Aufnahme das Oxybromid regenerieren. Dies ist auch der Fall. Eine Probe des Körpers wurde in wenig Eisessig gelöst und solange eine 33%ige BrH-Eisessiglösung zugetropft, bis die Lösung dauernd rauchte. Hierbei trat Erwärmung ein. Beim Eingiessen in Wasser nach $\frac{1}{2}$ Stunde fielen in geringer Menge weisse Flocken, die aus Methylalkohol umkrystallisiert bei 100—105° schmelzen. Von diesen wurde abfiltriert und die Lösung mit festem Bicarbonat neutralisiert. Durch Aether wurden der Lösung reichliche Mengen des entstandenen Oxybromides entzogen, die im Exsiccator als weisse Krystallkrusten zurückblieben. Schmp. 131—133°; die Mischprobe schmilzt bei 132—133°.

Cyclopentadiënylchinit.



Während sich das Cyclopentadiënchinon durch Natriumamalgam nur schlecht reducieren lässt, und das Dihydrocyclopentadiënchinon von Aluminiumamalgam wenig oder gar nicht angegriffen wird,

gelingt die weitere Reduktion des gesättigten Diketons zum Chinit leicht durch vorsichtige Behandlung mit Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lösung.

7 g reinstes Dihydrocyclopentadiënchinon werden in 100 ccm Sprit gelöst und unter Kühlung und kräftigem Rühren allmälich in kleinen Mengen Eisessig und $3\frac{1}{2}$%iges Natriumamalgam eingetragen, und zwar derart, dass stets ein Überschuss von etwa 10 ccm Eisessig vorhanden ist. Es scheiden sich grosse Mengen von Natriumacetat ab, die von Zeit zu Zeit abfiltriert werden müssen. Ist nach Verbrauch von 450 g Amalgam die Trübung mit Phenylhydrazin völlig und die Färbung durch Alkali fast ganz verschwunden, so wird eine nicht filtrierbare Trübung durch Schütteln mit Tierkohle zusammengeballt, abfiltriert und der Alkohol im Vakuum, im Kohlensäurestrom unter allmälichem Zusatz von 300 ccm Wasser verdampft. Die wässrige Lösung wird zur Entfernung geringer Mengen unveränderten Ketons mit 1 g salzsaurem Hydroxylamin auf 50–60° erwärmt, nach dem Erkalten mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei sie sich gelb färbt, und erschöpfend ausgeaethert (12 mal). Die mit entwässertem Glaubersalz getrocknete Aetherlösung erstarrt beim Eindunsten im Vakuum zu einer festen schaumigen Masse; lässt man aber die letzten Aethermengen im Exsiccator von Schwefelsäure langsam absorbieren, so bleibt ein wasserhelles Öl zurück (8 g aus 9 g Diketon), das im Laufe einer Woche 2 g des Chinits in zierlichen, sternförmig gruppierten Nadeln abscheidet. Der Chinit wird durch Abfliessenlassen des überstehenden Öles und darauf Behandeln mit Aceton leicht rein isoliert. Man erhält so $1\frac{1}{2}$ g vom Schmp. 88°.

0,16755 g Sbst.: 0,44805 g CO_2, 0,1332 g H_2O.
$C_{11}H_{16}O_2$: Ber. C 73,33, H 8,89.
Gef. „ 72,95, „ 8,84.

Der Körper ist in viel Wasser, Aceton, Alkohol und Aether leicht, in Gasolin und Schwefelkohlenstoff schwer löslich. Benzoylchlorid führt ihn in Pyridinlösung in das Dibenzoat vom Schmp. 166—167° über. An der Luft verändert er sich, die Krystalle verlieren ihren Glanz, der Schmp. steigt auf 96—98° und die Zusammensetzung zeigt die Aufnahme eines halben Mol. Wasser an.

0,17472 g Sbst.: 0,44735 g CO_2, 0,1421 g H_2O.
$C_{11}H_{16}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$: Ber. C 69,84, H 8,99.
Gef. „ 69,83, „ 9,04.

Im Benzolbad, 17 Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, verloren:

0,6194 g Sbst.: 0,0289 g H_2O, während sich für
$C_{11}H_{16}O_2 + \frac{1}{2} H_2O$: 0,0295 g „ berechnen.
Ber. 4,76% H_2O, Gef. 4,67% H_2O.

Durch kurzes Erhitzen über 100° und wieder Erstarren lassen im Exsiccator geht der Schmelzpunkt nicht wieder auf 88° herunter; der wasserhaltige Körper liefert aber dasselbe Benzoat wie der ursprüngliche, wasserfreie.

Das von den Cyclopentadiënylchinit-Krystallen abgegossene Öl liefert beim Benzoylieren in Pyridin kleine Mengen des oben erhaltenen Dibenzoates vom Schmp. 166—167°, das Hauptprodukt der Benzoylierung aber bildet ein in Methylalkohol mittel schwer lösliches, gelbliches Öl, das nicht fest erhalten werden konnte. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass in dem ursprünglichen, von den Chinitkrystallen abgegossenen Öl der durch die trans-Form noch etwas verunreinigte cis-Chinit vorläge. Die Analyse macht das wahrscheinlich. Der Körper hätte danach ebenfalls $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser aufgenommen.

0,2017 g Sbst.: 0,5174 g CO_2, 0,1656 g H_2O.
$C_{11}H_{16}O_2 + \frac{1}{2} H_2O$: Ber. C 69,84, H 8,99.
Gef. „ 69,96, „ 9,12.

Dibenzoat des Cyclopentadiënylchinits.

p-Nitrobenzoylchlorid ergab kein Nitrobenzoat, dagegen verlief die Benzoylierung glatt mit Benzoylchlorid in Pyridin.

$\frac{1}{2}$ g Chinit wird in 3 ccm trockenen Pyridins gelöst und allmälich unter Schütteln $1\frac{1}{2}$ g Benzoylchlorid zugegeben. Die Reaktion erfolgt momentan unter Erwärmung und Gelbfärbung. Die Lösung wird nun in sehr verdünnte Schwefelsäure gegossen, mit Kochsalz gesättigt und ausgeaethert. Der Aether hinterlässt im Exsiccator eingedunstet weisse Krystallkrusten, die aus Methylalkohol, worin sie ziemlich schwer löslich sind, umkrystallisiert 0,5 g feine Nädelchen vom Schmp. 166—167° ergeben.

0,15375 g Sbst: 0,4356 g CO_2, 0.0874 g H_2O.
$C_{25}H_{24}O_4$: Ber. C 77,32, H 6,19.
Gef. „ 77,27, „ 6,31.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cyclopentadiënchinon.

Essigsäureanhydrid wirkt auf Cyclopentadiënchinon je nach den Bedingungen verschieden ein. Einstündiges Kochen bewirkt in der Hauptsache Spaltung und Bildung von Hydrochinondiacetat, während Anhydrid-Schwefelsäure bei starker Verschmierung ein Monacetat liefert, das sich leicht zu Chinon oxydieren lässt.

Werden 5 g Cyclopentadiënchinon eine Stunde lang mit 30 g Essigsäureanhydrid gekocht, so scheidet die Lösung beim Abkühlen 2 g eines gelbroten Krystallgemisches ab, das sich durch Krystallisation nicht zerlegen liess. Unter dem Mikroskop erkennt man farblose spitze Rhomboëder und rote Säulen. Die Körper wurden nicht untersucht. Beim weiteren Eindampfen erstarrt die Anhydridlösung zu einem braunen Krystallkuchen, der bei etwa 115° schmilzt (2,3 g). Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man grosse weisse Blätter, die bei 121—122° schmelzen und als Hydrochinondiacetat anzusprechen sind.

0,12496 g Sbst.: 0,2826 g CO_2, 0,0591 g H_2O.
0,16615 g „ 0,37915 g „ 0,0780 g „
$C_{10}H_{10}O_4$: Ber. C 61,85, H 5,15.
Gef. „ 61,68, 62,23, „ 5,25, 5,22.

Die Mischprobe mit auf gewöhnlichem Wege erhaltenem Diacetat schmilzt bei 122—123°.

Bei der Behandlung des Cyclopentadiënchinons mit Anhydrid-Schwefelsäure konnten nicht mehr als 2 g auf einmal verarbeitet werden, da sonst völlige Verschmierung eintrat. 2 g Cyclopentadiënchinon wurden in Anhydridlösung unter Eiskühlung mit einigen Tropfen Anhydrid-Schwefelsäure versetzt. Die Lösung erwärmte sich und wurde tiefrot. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde wurde sie in schwach angesäuertes Wasser gegossen und 6 Stunden geschüttelt. Es hatten sich 1,2 g krümelige braune Massen abgeschieden, die auf Thon getrocknet und aus verdünntem Alkohol, dann aus Gasolin umkrystallisiert weisse Nadeln ergaben, die bei 91—92° schmelzen.

0,10845 g Sbst.: 0,2864 g CO_2, 0,0554 g H_2O.
$C_{13}H_{12}O_3$: Ber. C 72,22, H 5,55.
Gef. „ 71,93, „ 5,68.

Der Körper ist in den gewöhnlichen Mitteln leicht löslich, er wird in Eisessiglösung von Schwefelsäure schön blau gefärbt. Eisenchlorid führt ihn beim Kochen in Chinon über. Alkoholisches Kali färbt seine Lösung gelb.

Cyclopentadiënchinon und Semicarbazid.

1 g Cyclopentadiënchinon wird in absolut alkoholischer Lösung in eine warme wässrige Lösung von 1,4 g salzsaurem Semicarbazid und 2 g Natriumacetat gegossen. Bei ca. 25° hat sich nach 10 Stunden ein dicker weisser Niederschlag abgeschieden, der sich im Laufe eines Tages noch vermehrt. Abfiltriert, mehrmals mit Alkohol ausgekocht und getrocknet bildet derselbe ein feines weisses Pulver, das sich nach vorhergehender Schwärzung gegen 220° zersetzt, und in niedrig siedenden Lösungsmitteln nicht, in hochsiedenden nur unter Zersetzung löslich ist. Koncentrierte Schwefelsäure löst den Körper mit intensiv gelber Farbe.

0,1750 g Sbst.: 0,3286 g CO_2, 0,0950 g H_2O.
0,1889 g „ 0,3562 g „ 0,1018 g „
0,2137 g „ 0,4016 g „ 0,1140 g „
0,2396 g „ 62,5 ccm N, 718,5 mm, 13° C.
0,1996 g „ 52,1 ccm „ 725 mm, 16° C.
0,2060 g „ 54,2 ccm „ 724 mm, 15° C.

Disemicarbazon: $C_{13}H_{16}O_2N_6$: Ber. C 54,17, H 5,56, N 29,17.
„ $+H_2O$: $C_{13}H_{18}O_3N_6$: Ber. „ 50,98, „ 5,90, „ 27,54.
Gef. „ 51,21, 51,43, „ 6,03, 5,98, „ 29,12, 28,95,
51,26. 5,92. 29,32.

Die einzelnen Analysen wurden mit drei unabhängig von einander dargestellten Substanzen ausgeführt, die mit verschiedenen Lösungsmitteln ausgekocht wurden, ohne dass sich das sonderbare Resultat wesentlich geändert hätte.

Kondensationsversuche mit Diphenylmethan und Dihydronaphtalin.

Diphenylmethan.

Bei diesen Versuchen wurde entweder mit Natriumaethylatlösung in Alkohol, der über Kalk entwässert war, gearbeitet, oder mit trockenem festen Methylat in absolut trockenem Benzol; in allen Fällen unter absolutem Wasserausschluss.

So wurden 2,5 g Diphenylmethan und 1,7 g Oxalester (aequimolekulare Mengen) $\frac{3}{4}$ Stunde mit einer Lösung von 0,3 g Natrium in 5 ccm Alkohol gekocht, wobei sich die Flüssigkeit dunkel färbte. Sie kuppelte zwar in alkalischer Lösung mit Diazobenzolsulfosäure rot, lieferte jedoch nur minimale Mengen braunen Öles an Stelle eines Kondensationsproduktes. Nicht besser war die Ausbeute bei $1\frac{1}{2}$stündigem Sieden, auch nicht wenn das Natrium erst während des Kochens eingetragen wurde. Durch Kondensation in Benzol mit trockenem Aethylat wurden ebenfalls nur Spuren dunklen Öles erhalten. In genau derselben Weise wurden die Kondensationen mit Benzaldehyd, p-Nitrobenzaldehyd, Zimmtaldehyd und Amylnitrit versucht, mit demselben absolut negativen Erfolge. Kondensationsversuche mit Dinitrodiphenylmethan wurden aufgegeben, da dieser Körper schon selbst mit Alkali lebhaft reagiert.

Dihydronaphtalin.

Das Dihydronaphtalin wurde nach der Vorschrift von Bamberger[1]) durch Reduktion von Naphtalin mittelst Natrium und Alkohol dargestellt, und Titration mit Jodlösung ergab für das erhaltene Produkt einen Gehalt an Dihydronaphtalin von ungefähr 50%.

Die Versuche wurden mit denselben sauerstoffhaltigen Körpern, vermittelst derselben Kondensationsmittel — sowie mit Piperidin — angestellt wie beim Diphenylmethan. Oxalester ergab wenig braune Schmiere. Benzaldehyd, p-Nitrobenzaldehyd und Zimmtaldehyd lieferten die entsprechenden Säuren. Mit Amylnitrit wurden minimale Mengen dunklen Öles erhalten.

II.

Bromide des Diphenylfulvens.

Dibromid.

$C_{18}H_{14}Br_2$.

6 g Diphenylfulven werden in aetherischer Lösung unter Schütteln mit 4,2 g Brom, in 120 ccm Wasser gelöst, versetzt. Die Absorbtion erfolgt momentan und die Lösung wird fast farblos. Beim Verdunsten des getrockneten Aethers hinterbleibt eine gelbliche

[1]) Ber. 20, 3075.

Krystallmasse, welcher am besten durch Aufnehmen mit Aether und allmäliches Herausschaufeln des gebildeten Krystallbreies und dessen sofortiges Verstreichen auf Thon das Rohbromid (6 g) entzogen wird. Zur weiteren Reinigung zweimal aus Aether umkrystallisiert bildet es leicht gelbliche Täfelchen, die bei 102–102½° schmelzen.

0,2504 g Sbst.: 0,5063 g CO_2, 0,0817 g H_2O.
0,25715 g „ 0,2477 g BrAg.
$C_{18}H_{14}Br_2$: Ber. C 55,38, H 3,59, Br 41,03.
Gef. „ 55,15, „ 3,63, „ 40,99.

Das Dibromid ist in den meisten Mitteln sehr leicht, in Gasolin schwer löslich. Es geht durch weitere Bromaufnahme in das Tetrabromid über. Seine Lösung wird unter dem Einfluss von Aluminiumamalgam erst rot, dann farblos. An der Luft zersetzt sich das Dibromid unter Dunkelfärbung.

Tetrabromid.

$C_{18}H_{14}Br_4$.

Werden 3 g Diphenylfulven in aetherischer Lösung solange mit Bromwasser geschüttelt als Absorbtion erfolgt, so hinterlässt der nach Entfernung überschüssigen Broms durch schweflige Säure abgegossene Aether nach dem Trocknen und Eindunsten 5½ g Bromid als weisses krystallinisches Pulver, das mit Aether gewaschen und aus heissem Benzol umkrystallisiert leicht gelbliche Tafeln vom Schmp. 123° bildet. Ist wenig Aether beim Bromieren vorhanden, so scheidet sich das Tetrabromid zum grössten Teil sogleich krystallinisch aus.

0,2016 g Sbst.: 0,29165 g CO_2, 0,0492 g H_2O.
0,3345 g „ 0,4557 g BrAg.
$C_{18}H_{14}Br_4$: Ber. C 39,27, H 2,55, Br 58,18.
Gef. „ 39,46, „ 2,71, „ 57,98.

Das Tetrabromid besitzt eine mittlere Löslichkeit in den gewöhnlichen Mitteln. Es giebt beim Kochen mit Anilin, sowie mit Alkohol, auch mit Eisessig rote Lösungen. Durch Zinkstaub wird es in Benzol oder Chloroformlösung tiefgrün gefärbt, ohne dass sich aus diesen Lösungen ein Körper isolieren liesse. Behandlung mit 1 Mol. alkoholischem Kali ergab ein gelbes Öl, bei Anwendung von 2 und 4 Mol. resultierten braune Schmieren, ebenso bei Ein-

wirkung von Natriumaethylat. Natrium wirkte in Aetherlösung, Ammoniak in Benzollösung nicht ein. Kaliumacetat ersetzte in Eisessiglösung zwei Bromatome durch acetylierte Hydroxyle. Mit Silbernitrat fällt in der Wärme Bromsilber momentan in grosser Menge.

Einwirkung von Kaliumacetat auf das Tetrabromid.

Werden 3 g Bromid in eine siedende Lösung von 10 g Kaliumacetat in 50 ccm Eisessig allmälich unter Schütteln eingetragen, so lösen sie sich schnell unter Gelbfärbung auf. Beim Eingiessen in Eiswasser fällt ein flockiger, gelblich-weisser Niederschlag, der dreimal aus Sprit umkrystallisiert weisse Blättchen liefert, die bei 166—167° schmelzen.

0,1316 g Sbst.: 0,25175 g CO_2, 0,0487 g H_2O.
0,2159 g „ 0,1594 g BrAg.
$C_{22}H_{20}O_4Br_2$: Ber. C 51,97, H 3,94, Br 31,49.
Gef. „ 52,17, „ 4,11, „ 31,42.

Es ist notwendig, die Reaktion in der Siedehitze auszuführen, da die Umsetzung der beiden Bromatome mit Kaliumacetat nur bei dieser Temperatur so energisch verläuft, dass der Eisessig nicht die Zeit findet, seine verschmierende Wirkung auf das Tetrabromid auszuüben.

Der Körper ist in den meisten Mitteln leicht löslich, luftbeständig und verschmiert mit Eisessig nicht.

0,5 g dieses Körpers wurden in kalt gesättigter Spritlösung mit ca. 5 g verkupfertem Zinkstaub versetzt und häufig umgeschüttelt. Nach einer Stunde hatte sich die Lösung gelb gefärbt und schied beim Eingiessen in viel Eiswasser weisse, bromfreie Flocken ab, welche abfiltriert, auf Thon abgepresst und aus Methylalkohol umkrystallisiert 0,1 g eines krystallinischen Pulvers lieferten vom Schmp. 136°.

0,05375 g Sbst.[1]): 0,1484 g CO_2, 0,0294 g H_2O.
0,1189 g „ 0,3280 g „ 0,0636 g „
$C_{22}H_{22}O_4$: Ber. C 75,43, H 6,28
Gef. „ 75,30, 75,24 „ 6,08, 5,95.

[1]) Wegen Mangel an Ausgangsmaterial analysierte ich diese geringe Substanzmenge.

III.

Kondensationen mit Cyclopentadiën.

Kondensationsversuche mit verschiedenen Aldehyden und Ketonen.

Die Versuche wurden mit aequimolekularen Mengen, in über Kalk entwässertem Alkohol ausgeführt. Benzoylameisenester ergab unter der Einwirkung eines Mol. Natriumaethylat eine violet-schwarze Lösung, welcher, ausser einem in geringer Menge entstehenden, gelben Körper von der ungefähren Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_2$

Ber. C 77,42, H 5,38.
Gef. „ 77,35, 77,70, „ 5,51, 5.43.

und dem Schmelzpunkt 170° kein einheitliches Produkt entzogen werden konnte. Benzil ergab eine dunkelbraune Lösung und nach Fällen mit Eiswasser und Ausaethern ein dunkelbraunes Pulver, dem keine Krystalle zu entlocken waren.

Beim Fluorenketon erfolgte mit einem Mol. Aethylat, sowie vermittelst nur einiger Tropfen Aethylatlösung intensive Reaktion. Die tiefrote Lösung schied aber stets nur schmierige Massen ab. p- und m-Nitrobenzaldehyd lieferten ebenfalls nur Schmieren.

Gelegentlich eines Kondensationsversuches mit Nitrobenzol als Lösungsmittel wurde eine heftige Einwirkung der Nitrogruppe auf Cyclopentadiën in der alkalischen Lösung beobachtet. Nach einigem Stehen erfolgte dieselbe explosionsartig unter Feuererscheinung, Ausstossen eines schwarzen Rauches und reichlicher Kohleabscheidung.

Michler'sches Keton war auch bei längerem Sieden mit Cyclopentadiën und Aethylatlösung nicht in Reaktion zu bringen.

Kondensation mit Benzaldehyd.

28,6 g Benzaldehyd werden mit 35 g absolutem Alkohol und 5,6 g Cyclopentadiën (3 : 1 Mol.) versetzt. Nach Zusatz von einigen ccm Natriumaethylatlösung verwandelt sich die Flüssigkeit in eine gelbliche, gallertartige Masse. Nach ½ Stunde ist keine Veränderung eingetreten; es werden einige Tropfen alkoholisches Kali zugegeben und geschüttelt, wobei sich ein feines, gelbrotes Pulver abscheidet, das sich im Verlauf einer halben Stunde so vermehrt, dass die

Flüssigkeit fast gesteht. Abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bildet es (20 g) gelbrote Nädelchen und kleine rote erdbeerartige Krystallaggregate, die bei 176—178° resp. 178—179° schmelzen. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Xylol erhält man den Körper rein. Schmp. 178—179°.

0,17285 g Sbst.: 0,53725 g CO_2, 0,0953 g H_2O.
0,1742 g „ 0,5415 g „ 0,0956 g „
$C_{26}H_{22}O_2$: Ber. C 85,25, H 6,01.
Gef. „ 84,67, 84,71, „ 6,21, 6,13.

Der Körper ist in den gewöhnlichen Mitteln ziemlich schwer löslich. In koncentrierter Schwefelsäure löst er sich mit violetter Farbe. Er ist luftbeständig, absorbiert in Chloroformlösung Brom und reagiert mit Chlorphosphor, sowie mit Acetylchlorid, doch liessen sich Einwirkungsprodukte nicht fassen.